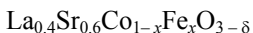


дартной керамической технологии. С помощью метода РФА и нейтронографии установлены структурные характеристики и границы области существования твердых растворов. Показано, что структура образцов с  $x=0.05$ ;  $0.10$  отвечает  $\alpha$ -модификации  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , а с  $x = 0.20 - 0.70$  –  $\gamma$ -модификации  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . С помощью метода полнопрофильного анализа Ритвелда уточнена структура  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций твердых растворов, рассчитаны координаты атомов, расстояния металл-кислород, построены картины структур. По результатам сравнения рентгеновской и пикнометрической плотностей сделан вывод, что железо в кристаллической решетке внедряется на место ванадия.

Электропроводность полученных образцов исследовали как функцию температуры и парциального давления кислорода в интервале температур  $800\text{--}200^\circ\text{C}$  и давлений кислорода  $\lg P_{\text{O}_2}$  от  $-0.68$  до  $-4$  в режимах охлаждения и нагревания – охлаждения. Кроме того, смонтирована установка для импедансных измерений на базе импедансметра Elins Z-350M и с ее помощью проведены исследования годографов импеданса образцов серии BIFEVOX. Показано, что наибольшей проводимостью обладает состав с  $x \leq 0.30$ . На температурных зависимостях проводимости, снятых в режиме нагревания-охлаждения наблюдаются гистерезисные явления для образцов с малыми концентрациями допанта, а при  $x=0.2\text{--}0.7$  – аррениусовские зависимости, характерные для  $\gamma$ -модификации  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Температура и характер фазового перехода  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$  подтверждены с помощью метода ДТА.

Показано, что при  $700^\circ\text{C}$  твердые растворы имеют кислородно-ионную проводимость, доля которой падает с понижением температуры и увеличением парциального давления кислорода. Доля электронной составляющей достаточно резко увеличивается при давлениях кислорода ниже  $\lg P_{\text{O}_2}=2.0$ .

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА ПЕРОВСКИЛОПОДОБНЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМ



*Ананьев М.В., Черепанов В.А.*

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Данная работа посвящена исследованию кристаллической структуры ряда сложнооксидных систем  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  со структурой перовскита с использованием методов рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов. Исследования дефектной структуры двух составов  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  проводили методом термogravиметрического анализа.

Синтез образцов осуществляли по цитратно-нитратной технологии. В качестве исходных веществ использовали оксид лантана (квалификации Лао-Д), карбонат стронция (ч.д.а) и металлический кобальт и железо. В качестве комплексообразователя использовали лимонную кислоту (х.ч.). Для растворения исходных навесок использовали раствор азотной кислоты (х.ч.).

Профили рентгенограмм получали на дифрактометре Дрон-УМ1 в  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) излучении (Институт металлургии УрО РАН). Съемку дифракции нейтронов проводили на исследовательском реакторе IVV-2, расположенном в г. Заречном, на дифрактометре D7A с двойным монохроматором.

Для каждого из 11-ти членов ряда были определены кристаллографические параметры с помощью анализа данных по дифракции рентгеновских лучей методом Ритвелда в программе Fullprof. Параметры элементарной ячейки растут с увеличением содержания железа, а кристаллографическая плотность – уменьшается, что соответствует замещению более легкими атомами железа в структурной позиции кобальта.

При анализе данных по дифракции нейтронов для двух составов было предложено существование сверхструктуры орторомбической сингонии  $a_c\sqrt{2} \times a_c\sqrt{2} \times 2a_c$  с пространственной группой  $Pnma$ . Из данных по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов были рассчитаны проекции распределения электронной плотности на выбранные плоскости элементарной ячейки.

Образцы состава  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  были исследованы методом термогравиметрического анализа при различных температурах и парциальных давлениях кислорода. Для определения значения абсолютной нестехиометрии выполнили полное восстановление образцов в токе водорода.

Используя квазихимические представления, для двух указанных составов был выполнен анализ процессов дефектообразования. При высоких температурах данные хорошо описываются моделью полярона большого радиуса с образованием двухкратно-ионизированной вакансии кислорода. А при более низких температурах хорошо работает модель с учетом собственного электронного разупорядочения и неразличимости атомов в структурной позиции кобальта.

По полученным зависимостям парциального давления кислорода от температуры для образцов состава  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  были рассчитаны термодинамические параметры процессов растворения кислорода в кристаллической решетке.

*Работа выполнена при поддержки грантов РФФИ 03-03-20006\_БНТС и 05-03-32477.*